

Bibliographic Information

p-nitrodiphenylamine. Goldberg, Irma. (Schweiz). (1906), DE 185663 19060422 Patent language unavailable.
CAN 2:1308 AN 1908:1308 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 185663		19060422	DE	

Abstract

Process of producing p-nitrodiphenylamine and its derivatives by condensing p-nitrochlorbenzene and aniline, characterized by adding to the mixture of the bodies to be condensed CuI₂, or a mixture of Cu and I in small quantities, as well as of HCl, binding agents as K₂CO₃. The reaction proceeds in the sense of the equation: wherein R = an aromatic radical or a derivative thereof.

BEST AVAILABLE COPY



PATENTSCHRIFT

— № 185663 —

KLASSE 12 *g*. GRUPPE 5.

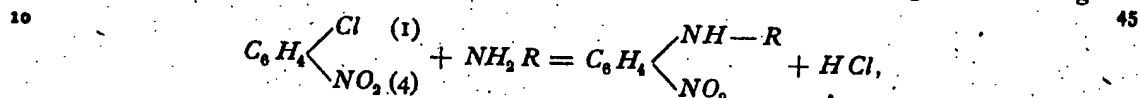
FRAULEIN DR. IRMA GOLDBERG IN GENÈVE, SCHWEIZ.

Verfahren zur Darstellung des p-Nitrodiphenylamins und seiner Derivate.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 22. April 1906 ab.

Nach den Angaben von M. Schöpf (Berichte XXII [1889], S. 903 und 3281) gelingt es nicht, p-Nitrochlorbenzol mit Anilin zu kondensieren. Bei der Wiederholung der dort angegebenen Versuche zeigte sich nun, daß eine Kondensation zwischen p-Nitrochlorbenzol und Anilin nicht eintritt, daß es aber gelingt, die Vereinigung dieser beiden

Körper zu bewirken, wenn man der Reaktionsmasse Kupferjodür oder eine Mischung von Kupfer und Jod in kleinen Mengen zusetzt. Auf diese Weise gelingt es ganz allgemein, obiges Chlornitroderivat mit aromatischen Verbindungen, die eine Aminogruppe enthalten, zu kondensieren. Die eintretende Reaktion wird durch die folgende Gleichung:



in welcher R ein aromatisches Radikal oder ein Derivat desselben darstellt, veranschaulicht.

Beispiele.

1. Man löst 0,1 Teil Jod in 10 Teilen p-Nitrochlorbenzol auf, setzt 0,3 g fein verteiltes Kupfer hinzu und erhitzt die Masse, bis infolge der Bildung von Kupferjodür Entfärbung eingetreten ist. Alsdann setzt man 75 Teile Anilin sowie 5 Teile Kaliumcarbonat zu und erhitzt 20 Stunden lang am aufsteigenden Kühler, wobei sich die Mischung dunkel färbt. Nach beendeter Reaktion wird die Masse mit Salzsäure angesäuert und das nicht umgesetzte Chlornitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wird aus Benzol oder Alkohol umkristallisiert und so das bekannte p-Nitrodiphenylamin (vergl. Beilstein, 3. Aufl., Bd. II, S. 339) vom Schmelzpunkt 132° erhalten.
2. Eine Mischung von 12 Teilen p-Nitrochlorbenzol, 7 Teilen Anilin, 75 Teilen Nitro-

benzol und 0,2 Teilen Kupferjodür sowie 50 5 Teilen Kaliumcarbonat wird während 20 Stunden im Ölbad auf 200 bis 210° erhitzt. Alsdann werden die flüchtigen Teile mittels Wasserdampf abgetrieben und das zurückbleibende p-Nitrodiphenylamin durch Umkristallisieren gereinigt.

3. Wenn man im Beispiel 1 das Anilin durch 75 Teile p-Toluidin ersetzt, so erhält man das p-Nitro-p'-Tolylphenylamin als eine kristallinische Masse, die im rohen Zustande bei 120° schmilzt. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erzielt man ein bei 138° schmelzendes Produkt in grünlichen Kristallen. Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, schwer löslich dagegen in Ligroin.

4. Eine aus 10 Teilen p-Nitranilin, 12 Teilen p-Nitrochlorbenzol, 5 Teilen Kaliumcarbonat, 0,1 Teil Jod und 0,3 Teilen Kupfer bereitete Mischung, welche mit einer passenden Menge Nitrobenzol verdünnt wurde, wird 18 Stunden im Ölbad erhitzt. Man erhält auf diese

Weise das p-p'-Dinitrodiphenylamin in Form gelber bei 214° schmelzender Kristalle; das Produkt ist identisch mit der nach anderen bekannten Verfahren (vergl. Ber. 11 [1878], S. 758; 15 [1882], S. 828; 31 [1898], S. 2535) hergestellten Verbindung.

5. 2 Teile Anthranilsäure werden zusammen mit 3,5 Teilen p-Nitrochlorbenzol in 10 bis 12 Teilen Nitrobenzol gelöst und diese Lösung mit 2 Teilen Kaliumcarbonat, 0,1 Teil Jod und 0,3 Teilen Kupfer vermischt. Man erhitzt alsdann die Masse im Ölbad auf 180 bis 190° und treibt nach beendeter Reaktion das unveränderte p-Nitrochlorbenzol mit Wasserdampf ab. Aus dem Rückstande wird nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ab-

geschieden; man erhält so die 4-Nitrophenylanthranilsäure in grünlich gefärbten körnigen Massen, welche nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 211° schmelzen. Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf; in Alkohol und Eisessig ist sie sehr leicht löslich, ziemlich löslich in Äther und Benzol und unlöslich in Ligroin.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung des p-Nitrodiphenylamins und seiner Derivate, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Nitrochlorbenzol auf aromatische Aminoverbindungen in Gegenwart von Kupferjodür oder von Jod und Kupfer einwirken läßt.